Ueber die

Einwirkung von Magnesium auf Chloride.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Alfred Schmidt

aus Lübeck.

Göttingen,

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

1891.

Von der Facultät angenommen am 11. März 1891.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. K. Seubert im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer, Herrn Prof. Dr. K. Seubert und Herrn Prof. Dr. E. Lellmann meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das aufrichtige Interesse und das freundliche Wohlwollen, deren ich mich während meines ganzen Studiums zu erfreuen hatte. Insbesondere bin ich Herrn Prof. Dr. K. Seubert, welcher mir bei der Ausführung dieser Arbeit jederzeit mit Rat und That zur Seite gestanden, zu grossem Danke verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0116

Einleitung.

Infolge der elektrolytischen Darstellung des metallischen Magnesiums in grösserem Maassstabe gelangt in neuerer Zeit dieses Metall in sehr reinem Zustande und zu verhältnissmässig niederem Preise in den Handel. Hierdurch ist die Möglichkeit einer ausgedehnteren Anwendung desselben als Reagens gegeben, und es erscheint das Studium seiner Reaktionen auch vom praktisch-chemischen und analytischen Gesichtspunkte aus von Interesse.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Oxyde, bei der grossen Verwandschaft dieses Elementes zum Sauerstoff besonders lebhaft, ist schon früher gelegentlich in einzelnen Fällen verwertet, in jüngster Zeit aber von Clemens Winkler zum Gegenstand einer zusammenfassenden Untersuchung gemacht worden. Dieselbe ist noch nicht zum Abschluss gelangt, doch hat der verdienstvolle Forscher schon in einer Reihe von Mitteilungen über die bisher erhaltenen Resultate berichtet [1]).

Der Zweck dieser Arbeit war nun, in ähnlicher Weise, wie dies von Cl. Winkler für die Oxyde geschehen, die Einwirkung des Magnesiums auf Chloride zu untersuchen, als die wichtigsten Repräsentanten der Salze. Während bei den Chloriden der Metalle und Halbmetalle vorwiegend

[1]) Cl. Winkler. „Ueber die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium". Ber. 1890. $1_{,41}$; $2_{,120}$; $5_{,772}$; $13_{,2642}$.

analytische Gesichtspunkte maassgebend waren, konnten die Chloride der Nichtmetalle von vornherein nur ein theoretisches Interesse darbieten. Die Untersuchung erstreckte sich auf Elemente aus allen Familien des natürlichen Systems und umfasste namentlich die typischen Repräsentanten derselben, die ja auch ihres häufigeren Vorkommens wegen von grösserem praktischen Interesse sind.

Das hier skizzierte Thema hat eine umfassendere Bearbeitung bisher noch nicht erfahren. Von älteren Untersuchungen sind, abgesehen von gelegentlichen kurzen Angaben, nur die Arbeiten von Z. Roussin[1]), A. Commaille[2]) und von W. N. Hartley[3]), sowie die um ein Jahrzehnt später veröffentlichten Versuche von S. Kern[4]) zu erwähnen. Diese Forscher, insbesondere die beiden erst genannten, haben die Einwirkung des Magnesiums auf die verschiedenartigsten Metallsalze, in schwach sauren oder neutralen Lösungen, näher studiert und gefunden, dass aus den ersteren durch Magnesium die meisten Schwermetalle in elementarem Zustande, aus den letzteren grösstenteils als oxydartige Absätze ausgeschieden werden.

Auf die Einzelergebnisse erwähnter Autoren, welche sowohl unter sich als auch mit den von mir erzielten Resultaten wesentlich übereinstimmen, soll im speziellen Teile dieser Arbeit bei Abhandlung der betreffenden Chloride genauer eingegangen werden.

---

[1]) Chem. News. 1866. $14_{,27}$; Jahresb. 1866, 170; Zeitschr. anal. Ch. $6_{,100}$; Zeitschr. Chem. 1866, 576; Journ. pharm. [4] $3_{,413}$; Bull. soc. chim. [2] $6_{,93}$. [2]) Compt. rend. $63_{,556}$; Bull. soc. chim. [2] $6_{,257}$; Jahresb. $1866_{,171}$; Zeitschr. Ch. $1866_{,703}$; J. pharm. [4] $5_{,50}$; Z. anal. Ch. $6_{,101}$. [3]) Chem. News 1866, $350_{,73}$. Wagn. Jahresb. $1866_{,7}$. [4]) Jahresb. $1875_{,212}$; $1876_{,236}$.

Die Ausführung der Versuche im Allgemeinen.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Chloride konnte in zweifacher Weise geschehen: auf das wasserfreie Chlorid und auf die wässerige Lösung. Wo angängig, wurden beide Methoden durchgeführt; die wässerigen Lösungen wurden wiederum neutral, sauer und ammoniakalisch gewählt. Je nach der Art dieser Versuche war auch die Anordnung des Apparates eine besondere. Die Fällungen der neutralen und ammoniakalischen Lösungen wurden durchweg in kleinen Erlenmeyerschen Kölbchen vorgenommen, die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet, sodann das Kölbchen durchschnittlich zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Um hierbei einem Verdampfen der Lösungen vorzubeugen, wurde ein kleiner Liebigscher Rückflusskühler aufgesetzt. Nur bei einigen etwas schwerer reagierenden Chloriden wurde bei übrigens ganz gleicher Anordnung über freier Flamme und Drahtnetz zu lebhaftem Sieden erhitzt. Die Reduktionen der sauren Lösungen dagegen wurden in gut bedeckten Porzellanschalen bewerkstelligt, um einen eventuell eintretenden Farbenwechsel leichter wahrnehmen zu können; nur wo der Zutritt der atmosphärischen Luft ausgeschlossen werden musste, kamen wieder Erlenmeyersche Kölbchen zur Verwendung, welche mit einem Bunsenschen Kautschukventil geschlossen wurden, und so neben dem Abschluss der Luft ein bequemes Entweichen des Wasserstoffes gestatteten. Künstliche Temperaturerhöhung war hier nicht nötig, da die Lösungen sich durch die auftretende Reaktionswärme auf 50—90° C. erwärmten.

Zum Studium der Einwirkung der wasserfreien flüssigen Chloride auf Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur diente der folgendermaassen angeordnete Apparat. Der doppelt durchbohrte Stöpsel eines kleinen Kölbchens, dessen Boden mit Magnesiumfeile bedeckt war, trug eine feine Pipette und einen kleinen Trichter; aus ersterer trat das zu untersuchende Chlorid tropfenweise zu dem metallischen Magnesium, während der Trichter bei nicht eintretender Reaktion ein bequemes Zuführen von wenig Wasser oder Alkohol gestattete.

Anders musste natürlich verfahren werden, wenn die Chloride der Einwirkung des geschmolzenen Magnesiums ausgesetzt werden sollten. Hierfür wurde folgender Apparat benutzt, welcher sich im Laufe der Untersuchungen als sehr zweckmässig erwies. Ein schwer schmelzbares Verbrennungsrohr von ungefähr 40 cm Länge, welches mittelst eines Glaserschen Ofens zum Glühen erhitzt werden konnte, wurde an seinem einen Ende schräg abwärts ausgezogen und durch einen Kork mit einem Siedekölbchen in Verbindung gebracht, welches mit dem zu untersuchenden Chlorid beschickt wurde; in das Rohr selbst wurde ein mit Magnesiumstückchen gefülltes Porzellanschiffchen eingeführt. Zur Aufnahme und Condensation der überdestillierenden Dämpfe des Chlorids schloss sich an das andere Rohrende zunächst ein kleines, leeres, völlig trocknes und gut gekühltes Kölbchen an und an dieses nach Einschalten eines Chlorcalciumrohres ein geräumiger mit Wasser gefüllter Absorptionsapparat, welcher zugleich das Eintreten von atmosphärischer Luft in den eigentlichen Apparat verhinderte. Schliesslich wurde noch ein Gasableitungsrohr angefügt, welches etwa noch weiter übergehende Dämpfe ins Freie leitete. Der Verbrennungsofen wurde nach der Seite des Siedekölbchens hin etwas abwärts geneigt, um

möglichst bequemen Rückfluss des siedenden Chlorids zu bewirken und einem Zerspringen des Rohres durch condensiertes flüssiges Chlorid vorzubeugen. Nachdem zunächst die Röhre mit dem Dampfe gefüllt war, wurde das metallische Magnesium erhitzt und der Eintritt der Reaktion beobachtet. Da die Einwirkung des Magnesiums oft mit grosser Heftigkeit unter blitzartigen Lichterscheinungen und kleinen Explosionen stattfindet, so wurde vor jedem Versuche der ganze Apparat mit gut getrockneter Kohlensäure, in einzelnen Fällen auch mit Wasserstoff, gefüllt; zwar wurde die Analyse der Reaktionsprodukte hierdurch etwas erschwert, da auch die Kohlensäure durch das Magnesium reduciert wird, aber es wurde die Intensität der Einwirkung bedeutend herabgemindert und ein Zerschmettern des Rohres verhütet; zugleich sollte hierdurch ein Verbrennen des Magnesiums in der Luft umgangen werden.

Für die festen höher siedenden Chloride musste die Anordnung des Apparates etwas modificiert werden. In diesen Fällen wurden zwei Schiffchen, das eine mit dem Chlorid, das andere nach dem Absorptionsapparate zu gelegene mit Magnesium beschickt ins Rohr eingeführt, dieses selbst aber am anderen Ende zu einer feinen Capillare ausgezogen, durch welche die Kohlensäure eingeleitet werden konnte. Beim Arbeiten mit einem flüchtigen Chloride wurde die Capillare mittelst einer kleinen Gebläselampe abgeschmolzen, ehe der Apparat angeheizt war, im anderen Falle wurde der Kohlensäurestrom einfach unterbrochen. Statt des vorderen kleinen Kölbchens war eine trockene tubulierte Vorlage eingeschaltet, in deren weiten Hals das Verbrennungsrohr direkt eingeführt wurde. Dadurch war zur Verbindung kein enges Glasrohr nötig, welches durch die sich wieder schnell condensierenden Chloriddämpfe

leicht hätte verstopft werden können. Nachdem das Magnesium fast zum Schmelzen gebracht war, wurde das in dem anderen Schiffchen enthaltene Chlorid zum Sieden erhitzt.

Die hoch schmelzenden nicht flüchtigen Chloride wurden gut getrocknet im angewärmten Porzellanmörser mit Magnesiumfeile direkt vermischt und das Gemenge hierauf im Schiffchen erhitzt. Die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden konnten in dieser Weise nicht zum Schmelzen gebracht werden; sie wurden daher im Rose'schen Tiegel mittelst des Gebläses erhitzt, dessen Hitze durch einen Hempel'schen Gasofen zusammengehalten wurde. Die Operationen wurden sowohl im Kohlensäurestrom wie auch in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen.

Die Einwirkung der Chloride auf das metallische Magnesium wurde auf trockenem Wege nur qualitativ festgestellt, da die grosse Heftigkeit der Reaktionen, das Umhergeschleudertwerden der Substanzen im Rohre und das Festschmelzen derselben an diesem eine quantitative Bestimmung unmöglich machten. Auch würde dieselbe praktischen Wert wohl kaum gehabt haben, da nie die ganze Menge der beiden Stoffe zum Umsatz gelangte. Dagegen wurden die Fällungen in den wässerigen Lösungen auch quantitativ verfolgt. Zu letzterem Zwecke wurde die Konzentration der Lösungen derartig gewählt, dass in 50 ccm, die zur jeweiligen Untersuchung abpipettiert wurden, ungefähr 0,5 gr Metall enthalten waren.

Das Magnesiummetall kam sowohl als Magnesiumfeile als auch in Form von Barren zur Verwendung, welche zu kleinen Würfeln zersägt wurden. Letztere wurden vorwiegend zur Reduktion der sauren Lösungen benutzt. Letztere zeigten nämlich eine schon auf den ersten Blick zu erkennende und überraschende Verschiedenheit im

Verhalten gegen Magnesium, je nachdem dieses als Feile oder in Würfelform zur Verwendung kam. Manche Salze der Schwermetalle konnten, auch wenn diese selbst in der betreffenden Säure so gut wie unlöslich waren, durch Magnesiumfeile nicht quantitativ reduciert werden, während beim Gebrauch von Würfeln kein Metall in Lösung blieb. Die Erklärung hierfür liegt wohl in der verschiedenen mechanischen Verteilung des Magnesiums. Denn wegen seiner grossen Leichtigkeit und der lebhaften Wasserstoffentwickelung schwimmt das Pulver oben auf der Lösung und wird dort schnell verbraucht, ohne wesentliche Mengen des Chlorides zu reduzieren. Schüttelt man nun aber das Pulver mit der Lösung durch, um beide in enge Berührung zu bringen, so wird zwar der grösste Teil des Metalles aus der Lösung ausgeschieden, zugleich aber letztere durch die ungemein rasch erfolgende Lösung des Magnesiummetalles in kürzester Zeit neutralisiert. Infolgedessen wird nun kein Metall mehr reduciert, sondern es überkleidet sich der bereits ausgeschiedene Metallschwamm und das noch vorhandene Magnesium mit Schichten von Hydroxyden bezw. Hydroxydulen. Säuert man nun zur Entfernung dieser die Lösung wieder an, so beobachtet man auch gleich wiederum Wasserstoffentwickelung, Neutralisation und abermaliges Auftreten obiger oxydartigen Niederschläge. Dieser stetigen Wechselwirkung wegen ist es unmöglich oder zum Mindesten sehr schwer, die letzten Spuren des Salzes zu reduzieren. Derartige Uebelstände kommen bei Verwendung von Magnesiumwürfeln gänzlich in Wegfall, da diese vermöge ihrer Schwere am Boden liegen und sich mit der Salzlösung so stets in Berührung befinden. Ferner werden sie von der Säure nicht so leicht gelöst, wie das feine Pulver, sodass durch angemessenen Säurezusatz die Wasserstoffentwickelung leicht geregelt

und die Lösung bis zur quantitativen Reduktion der Metalle stets schwach sauer gehalten werden kann. Waren die Metalle in der jeweilig angewandten Säure mehr oder weniger löslich, so konnte natürlich auch im letzten Falle die Reduktion keine quantitative sein, sondern es musste ein Gleichgewichtzustand eintreten, in welchem gerade so viel Metall wieder in Lösung ging, als vom Magnesium ausgeschieden wurde.

Die Einwirkung von Chlor, Chlorwasserstoff und Chlorammonium auf Magnesium.

1. Chlor.

Leitet man gut getrocknetes Chlorgas über fast zum Schmelzen erhitztes Magnesiummetall, so verbrennt letzteres unter plötzlichen intensiven Lichterscheinungen mit Hinterlassung von Magnesiumchlorid, welches, wie bekannt, eine weisse, talkartige, blätterige und leicht schneidbare Masse bildet, die an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich in Wasser unter starkem Zischen auflöst.

Aus diesem Grunde durften bei den vorstehenden Versuchen auf trocknem Wege keine Salze zur Verwendung gelangen, welche durch die Hitze in ein niederes Chlorid und freies Chlor zerfallen, denn letzteres hätte die Einwirkung des betreffenden Chlorides sehr leicht einleiten und beeinträchtigen können.

2. Chlorwasserstoff.

Dass Magnesium durch wässerige Salzsäure sehr energisch gelöst wird unter Bildung von Magnesiumchlorid,

$MgCl_2$, bedarf wohl kaum der Erwähnung; die Reaktion verläuft nach der einfachen Gleichung:

$$2\ HCl + Mg = MgCl_2 + 2\ H.$$

Doch auch von gasförmiger trockener Salzsäure wird das Magnesiummetall angegriffen, allerdings erst, wenn es in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre zum Schmelzen erhitzt wird. Auf diese Weise lässt sich das Magnesium leicht in wasserfreies Chlorid überführen. Die Reaktion, welche ebenfalls im Sinne obiger Gleichung verläuft, geht ohne jede Lichterscheinung in ruhiger Weise vor sich:

3. Chlorammonium.

Fast mit gleicher Leichtigkeit, wie von der Salzsäure, wird das Magnesium von Salmiak, NH_4Cl, gelöst unter Wasserstoff- und Ammoniakentwickelung, ein Vorgang, welcher sich durch folgendes Schema wiedergeben lässt:

$$2\ NH_4Cl + Mg = MgCl_2 + H_2 + 2\ NH_3.$$

Auf geschmolzenes Magnesium wirkt trockener Salmiak in analoger Weise ein, indem er sich zu NH_3 und HCl dissociiert und letztere Magnesiumchlorid bildet.

Nachstehend folgen die Einzelheiten der Versuche; und zwar

Familie I.

Gruppe A: Li, Na, K, [Rb, Cs.].

Die Chloride der Alkalien zeigen ein wesentlich verschiedenes Verhalten dem Magnesiummetall gegenüber, je nachdem man die wässerigen Lösungen auf letzteres einwirken lässt oder die trocknen geschmolzenen Salze mit dem gleichfalls geschmolzenen Metall erhitzt; in ersterem Falle zeigen sie sich durchaus indifferent, im letzten werden

sie, wenn auch in geringem Maasse, zu den Elementen reduciert. Zum Nachweis der freien Alkalimetalle diente die durch sie bewirkte Zersetzung des Wassers. Zu diesem Zwecke wurden die bei obiger Operation erhaltenen Glühprodukte [1]) in ein kleines Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Korkstöpsel gebracht; die eine Oeffnung diente zur Zuleitung von Kohlensäuregas, die zweite zur Aufnahme einer kleinen oben mit Quetschhahn verschliessbaren Pipette, welche mit Phenolphthaleïnhaltigem Wasser gefüllt wurde, (um zugleich die Reaktion der wässerigen Lösung feststellen zu können), die dritte endlich wurde mit einem Ableitungsrohre versehen, welches zu einem Städel'schen Apparate führte, wie er zum Auffangen des Stickstoffs nach der Dumas'schen Methode im Gebrauch ist. War nun durch Kohlensäure sämtliche atmosphärische Luft verdrängt, so liess man durch Oeffnen des Quetschhahnes Wasser zufliessen und konnte die sich entwickelnden Gase auffangen, aus deren Menge sich Rückschlüsse auf den Grad der Zersetzung des angewandten Chlorides ziehen liessen.

Die Einzelversuche führten zu folgenden Resultaten.

1. Lithium.

Versetzt man eine neutrale Lithiumchloridlösung mit etwas metallischem Magnesium (das man thunlichst von anhaftender Magnesia befreit hat), so zeigt dieselbe auch nach dreistündigem Digerieren auf dem Wasserbade noch vollkommen neutrale Reaktion, und das Metall ist gleichfalls gänzlich unverändert in derselben suspendiert.

Ebenso wenig werden saure und ammoniakalische Lösungen des Chlorides reduciert.

[1]) Da dieselben fest am Porzellantiegel haften, so muss dieser zerkleinert und gleichfalls in das Kölbchen gebracht werden.

Erhitzt man ein Gemenge von geschmolzenem und gut getrockneten Chlorlithium mit Magnesiumfeile im Schiffchen unter Zuleitung von Kohlensäure zur Rotglut, so erfolgt eine Umsetzung zu metallischem Lithium und Magnesiumchlorid nebst Abscheidung von etwas Kohle. Die Reaktion vollzieht sich jedoch ohne jede besondere Lichterscheinung. Ein Gemenge von 2,1 gr Lithiumchlorid und 0,61 gr Magnesium, bei Gegenwart von Kohlensäure im Hempel'schen Ofen ungefähr zehn Minuten erhitzt, entwickelte mit kaltem Wasser lebhaft Gas und lieferte nach dem Erwärmen schliesslich etwa 300 cc. Die wässerige Lösung zeigte basische Reaktion. Bemerkt muss hier jedoch noch werden, dass sich infolge der hohen Temperatur etwas Lithiumchlorid verflüchtigte. Das Wasserstoffgas besass, wie bei allen späteren Versuchen, infolge fremder Beimengungen einen unangenehmen, an Kohlenwasserstoffe erinnernden Geruch.

Während das Chlorlithium beim Schmelzen im Wasserstoffstrome für sich nicht verändert wird, was durch einen Controllversuch festgestellt wurde, erfolgt bei Gegenwart von Magnesium eine noch weiter gehendere Reduktion, als unter Anwendung von Kohlensäure; so wurden aus 2,875 gr Salz und 0,83 gr Magnesium nach starkem Glühen 613 cc Gas erhalten, entsprechend etwa 55 mgr Wasserstoff oder etwa 0,4 gr Lithium. Der wässerige Auszug des grauschwarzen Glühproduktes zeigte basische Reaktion und enthielt bedeutende Mengen von Magnesiumchlorid.

2. *Natrium.*

50 cc einer neutralen Kochsalzlösung, welche 0,5 gr reines Natriumchlorid enthielt, reagierten nach dreistündigem Digerieren auf dem Wasserbade mit wenig Magnesiumfeile gegen Lackmus noch vollständig neutral

bei gänzlich unverändertem Metall. Es zeigt sich demnach dies Chlorid ebenso indifferent in wässeriger Lösung, wie das Chlorlithium.

Dies steht im Widerspruch mit einer Angabe von S. Kern (s. ob.), wonach unter langsamer Wasserstoffentwickelung Natronhydrat gebildet werden soll. Auch Roussin erwähnt, dass Wasser nach Zusatz weniger Procente Kochsalzlösung unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt werde. Beide Angaben beziehen sich wohl auf Versuche mit natriumhaltigem Magnesium.

Auch beim Glühen im Kohlensäurestrom scheint die Reduktion des Chlornatriums nur schwierig vor sich zu gehen im Vergleich zu den übrigen Alkalien. So wurde aus einem Gemenge von 2,705 gr NaCl und 0,553 gr Magnesium, welches zehn Minuten im Hempel'schen Gasofen geglüht worden war, nur ein halbes cc Gas gewonnen, während ein zweites Gemenge von 3,323 gr Chlornatrium mit 0,69 gr Magnesium nach gleicher Behandlungsweise 14 cc ergab. In beiden Fällen wurde im wässerigen Auszuge Magnesiumchlorid gefunden, und zwar in dem ersten im Vergleich zu der Gasmenge relativ viel. Infolgedessen scheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass während der Versuche ein Teil des reducierten Natriums sich verflüchtigte und die Reduktion gleichwohl leichter erfolgt, als man in Hinsicht auf die erhaltenen Gasmengen annehmen möchte. Eine niedrigere Temperatur liess sich jedoch wegen des hohen Schmelzpunktes (772°) des Chlorides nicht anwenden.

Ein weit günstigeres Resultat wurde erzielt, wenn die Kohlensäure durch einen Wasserstoffstrom ersetzt wurde: in diesem Falle entwickelte das Glühprodukt von 2,63 gr Chlornatrium und 0,55 gr Magnesium 333,5 cc Gas, also rund 30 mgr Wasserstoff, aequivalent etwa 0,7 grm Natrium,

und das Filtrat des wässerigen Auszuges enthielt bedeutende Mengen von Magnesiumchlorid.

3. Kalium.

Eine wässerige neutrale Chlorkaliumlösung, 0,5 gr festes Chlorid in 50 cc Wasser, zeigte sich in der Siedhitze gleichfalls gegen Magnesiummetall indifferent.

Auf trocknem Wege dagegen konnte auch hier eine Reduktion zu metallischem Kalium nachgewiesen werden. So wurden aus einem Gemische von 2,75 gr trocknem Kaliumchlorid und 0,48 gr Magnesium nach dem Glühen im Kohlensäurestrom etwa 150 cc Gas erhalten. Das Glühprodukt war durch beigemengte Kohle geschwärzt, der wässerige Auszug reagierte alkalisch, enthielt aber auch Magnesiumchlorid.

Geschah das Glühen im Wasserstoffstrome, so entwickelte ein Gemenge von 2,547 gr Chlorkalium mit 0,48 gr Magnesium nur 94 cc Gas oder etwa 8 mgr Wasserstoff, ein solches von 3,32 gr Kaliumchlorid und 0,55 gr Magnesium aber 140 cc oder 13 mgr H_2, aequivalent ungefähr 0,5 gr Kalium. Die wässerigen Lösungen wurden wiederum durch Phenolphtaleïn gerötet und ergaben intensive Reaktion auf Magnesium.

Vergleicht man die drei gefundenen Zahlenwerte unter einander, so kommt man zu dem auffallenden Resultate, dass die Reduktion des Kaliumchlorides durch Magnesium im Kohlensäurestrome weiter vor sich geht, als im Wasserstoffgase, und ferner dass die Reduktion des Natriumchlorides im Kohlensäurestrom schwerer erfolgt, als jene des Kaliumchlorides; dies muss auffallen, namentlich wenn man hiergegen das Verhalten der alkalischen Erden zu Magnesium (s. unten) vergleicht. Doch können aus den

beim Natrium erläuterten Gründen, zumal das Kalium leichter flüchtig ist als Natrium, auch hier die gefundenen Zahlen ungenau sein und gestatten daher in quantitativer Hinsicht keinen sicheren Schluss.

Rb und Cs wurden nicht in den Kreis der Beobachtung gezogen.

Gruppe B: Cu, Ag, Au.

1. Kupfer.

Von den Chlorverbindungen des Kupfers wurden sowohl das Kupferchlorid wie das Kupferchlorür der Einwirkung des Magnesiums ausgesetzt, jenes in wässeriger Lösung, dieses in trockenem Zustande und bei Glühhitze.

a. Kupferchlorid.

Als 1,5 gr des krystallisierten Salzes $CuCl_2 . 2 H_2O$ in neutraler Lösung mit überschüssigem Magnesiumpulver behandelt wurden, bildete sich zunächst ein grüner Niederschlag von basischem Chlorid untermischt mit wenig gelbem Kupferhydroxydul. Beim Digerieren auf dem Wasserbade ging jedoch die grüne Farbe in Gelb über und dieses wiederum schlug nach mehrstündigem Erwärmen in Rot um, wobei zugleich der Niederschlag ein kompakteres körniges Aussehen gewann. Es wandelte sich demnach das erstentstandene Kupferoxydulhydrat unter Wasserverlust in Kupferoxydul um. Diese Reaktionen lassen sich etwa durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1) $4(CuCl^2, 2 H_2O) + 3 Mg = \underset{\text{(grün)}}{Cu_4O_3Cl_2}, 4 H_2O + 3 MgCl_2 + H_2O + 3 H_2$

2) $2 Cu_2O_3Cl_2 + 3 H_2O + 4 Mg = \underset{\text{(gelb)}}{Cu_8O_3(OH)_2} + 2 MgCl_2 + 2 Mg(OH)_2$

3) $Cu_8O_3(OH)_2 = 4 \underset{\text{(rot)}}{Cu_2O} + H_2O$

Streng genommen ist jedoch der Vorgang verwickelter, indem, wie unten gezeigt wird, auch basische Chloride in erheblicher Menge entstehen.

Da das Filtrat sich durchaus kupferfrei erwies, so war zwar die Fällung eine quantitative, doch verlief die Umsetzung keineswegs glatt im Sinne obiger theoretischen Gleichungen, wie sogleich gezeigt werden soll. Hiernach müssten nämlich im Filtrate 0,839 gr Magnesiumchlorid vorhanden gewesen sein, wogegen die Analyse nur 0,020 gr aufwies; es ergab sich somit ein Mindergehalt von 0,819 gr. Als aber der Niederschlag selbst auf seinen Chlorgehalt geprüft wurde, fand sich eine Menge vor, welche, auf Magnesiumchlorid umgerechnet, 0,816 gr ergab. Es ergänzen sich diese beiden analytisch gefundenen Zahlen zu dem theoretisch berechneten Werte:

Gefunden im Filtrat .	0,020 gr	$MgCl_2$,
„ im Niederschlag	0,816 „	„
Summa	0,836 gr	$MgCl_2$
Berechnet	0,839 „	„

Es zeigt dies, dass der Niederschlag neben Kupferoxydul noch grosse Mengen von Chlor, wohl in Form von basischem Kupferchlorid, enthielt.

Ein zweiter Versuch, welcher unter genau denselben Bedingungen angesetzt wurde, zeigte einen Mindergehalt von 0,4639 gr Magnesiumchlorid. Aus diesen, wie auch aus später zu erwähnenden Versuchen geht hervor, dass die Menge des sich bildenden basischen Chlorides nicht konstant, sondern erheblichen Schwankungen unterworfen ist.

Hiermit stimmen auch die Angaben von Comaille überein.

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorid auf einen

Ueberschuss von Magnesium einwirken lässt. Diese Lösung wurde in der Weise erhalten, dass die neutrale Kupferlösung solange mit Ammoniak versetzt wurde, bis der erst entstandene Niederschlag von Kupferhydroxyd sich eben wieder aufgelöst hatte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wurde unter sehr heftiger Reaktion und gänzlichem Verschwinden der blauen Farbe das Kupfer zu Metallschwamm reduziert; beim Digerieren auf dem Wasserbade schien sich durch den Einfluss des Ammoniaks nur noch Magnesiumhydroxyd zu bilden. Als jedoch der Versuch abgebrochen und vom Niederschlage abfiltriert wurde, begann das Filtrat sich während dieser Operation durch den Zutritt der atmosphärischen Luft zu bläuen. Es deutete dies darauf hin, dass ein Teil der ursprünglichen Lösung von $CuCl_2 . 6\,NH_3$ zu farblosem $Cu_2Cl_2 . 2\,NH_3$ umgewandelt wurde, welche Annahme sich dadurch bestätigt fand, dass aus dem Filtrate auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, gefällt wurde. Es würde somit vorwiegend etwa folgende Zersetzung stattgefunden haben:

$$4\,CuCl_2 . 6\,NH_3 + 3\,Mg = Cu_2Cl_2 . 2\,NH_3 + Cu_2 + 3\,MgCl_2 + 22\,NH_3.$$

Die quantitative Bestimmung der Niederschläge ergab, dass von der Kupferchloridlösung 56,91 % zu metallischem Kupfer und 43,09 % zu Kupferchlorür reduciert wurden. Es ging die Reduktion also etwas weiter, als die Gleichung angiebt.

Die Reduktion der sauren Chloridlösung wurde einmal mit Magnesiumfeile, in einem zweiten Versuche mit Magnesiumwürfeln vorgenommen; in beiden Fällen fiel metallisches Kupfer, aber in verschiedenem Maasse. Obwohl die Reduktion behufs Ausschluss der atmosphärischen Luft in einem mit Bunsen'schen Ventil versehenen Körbchen aus-

geführt wurde, blieben dennoch bei Verwendung von Magnesiumfeile 2,99 % des Chlorides unzersetzt, während bei der Einwirkung von Magnesiumwürfeln diese Zahl auf 0,47 % herabsank. Dass diese unvollständige Fällung nicht etwa von einem zu geringen Reduktionsvermögen des Magnesiums herrührte, liess sich leicht durch folgende Controllversuche darlegen. Verwendet man unter übrigens gleichen Bedingungen als Reduktionsmittel statt des Magnesiums einen Zinkstab, so ist die Abscheidung des Metallschwammes ebenfalls unvollkommen, wählt man dagegen statt des Chlorides eine saure Sulfatlösung, so verläuft mit Zink sowohl, wie mit Magnesiumwürfeln die Reduktion selbst unter Luftzutritt quantitativ. Die unvollkommene Fällung beruht also auf der Gegenwart der Salzsäure, welche das Kupfer entweder nicht so völlig abgiebt, wie die Schwefelsäure, oder es vielleicht auch wieder auflöst.

b. Kupferchlorür.

Beim Studium der Einwirkung der Chlorverbindungen des Kupfers auf geschmolzenes Magnesium kann natürlich nur das Kupferchlorür in Betracht kommen, da sich das Chlorid in der Hitze in dieses und freies Chlor zerlegt. Das durch Fällung frisch bereitete Salz wurde gut ausgewaschen, scharf getrocknet und über Schwefelsäure aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Versuche wurde es behufs vollständigster Entwässerung im Porzellantiegel geschmolzen und auf Porzellan ausgegossen, hierauf noch heiss in angewärmter Reibschale mit Magnesiumpulver zerrieben und ins Schiffchen gebracht, welches in das Verbrennungsrohr des Apparates eingeführt wurde. Bald nach erfolgter Schmelzung des Chlorürs, jedenfalls weit unter Rotglut, ging die Reaktion unter blitzartiger Lichterscheinung mit solcher Heftigkeit vor sich, dass das Rohr zertrümmert

wurde; und zwar erfolgte das Aufreissen vorwiegend in der Längsrichtung des Rohres, und es zeigte sich dieses fast seiner ganzen Ausdehnung nach rot beschlagen. Ein Teil der Substanz wurde wie durch einen Schuss bis an die hintere Wandung der Vorlage geschleudert. In dem gleichfalls zerschmetterten Schiffchen, sowie in dessen nächster Umgebung zeigten sich grosse Mengen roter und rotgelber Kügelchen. Erstere erwiesen sich als reines metallisches Kupfer, letztere als eine Legierung von Kupfer und Magnesium, welche sich wegen ihrer ausserordentlichen Sprödigkeit im Diamantmörser leicht zu feinem Pulver zerschlagen liess. In dem wässerigen Auszuge der Reaktionsmasse konnte das gebildete Magnesiumchlorid nachgewiesen werden. Aus der Kohlensäure stammende Kohle war nur wenig reduciert.

2. Silber.

Der Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser wegen musste als neutrale Lösung das Silbernitrat gewählt werden; 0,913 gr dieses Salzes wurden bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von überschüssigem Magnesiumpulver unterworfen. Mit grosser Schnelligkeit wurde metallisches Silber in fein verteiltem Zustande ausgeschieden; beim Erhitzen des Kölbchens auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag kompakter, und die anfangs schwarze Farbe ging in ein Graubraun über. Die Reduktion erwies sich als quantitativ und streng im Sinne der theoretischen Gleichung verlaufend:

$$2\,AgNO_3 + Mg = Ag_2 + Mg(NO_3)_2.$$

Nachdem sämtliches Silber als Metallschwamm ausgefällt war, blieb das überschüssige Magnesium, ohne irgendwie Hydroxyd zu bilden, unverändert zurück, wenn die Erwärmung auf dem Wasserbade nicht allzulange fort-

gesetzt wurde. Dass auch kein basisches Silbernitrat gebildet worden war, zeigt die Uebereinstimmung der berechneten und durch die Analyse gefundenen Menge von Magnesiumnitrat:

Berechnet	0,399 gr	$Mg(NO_3)_2$,
Gefunden	0,3984 „	„ „
Diff. =	— 0,0006 gr	$Mg(NO_3)_2$.

Auch im weiteren Verlaufe der Untersuchungen habe ich die Beobachtung gemacht, dass bei mässig schnellem Operieren die Bildung von Magnesiumhydroxyd auf ein Minimum beschränkt oder selbst ganz unterdrückt wird, sobald neben dem ausgeschiedenen Metallschwamm keine basischen Salze auftreten. Selbstverständlich gilt dieser Satz nur, wenn es sich um neutrale Lösungen handelt.

Auch die ammoniakalische und salpetersaure Silbernitratlösung wurden der Vollständigkeit halber auf ihr Verhalten zu Magnesium geprüft, und in beiden Fällen eine quantitative Reduktion zu metallischem Silber nachgewiesen, obgleich letzteres in Salpetersäure leicht löslich ist. Hier tritt also deutlich der Charakter des Edelmetalles zu Tage.

Zur Darstellung einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung wurden 0,73 gr Silbernitratlösung mit überschüssiger Salzsäure behandelt, der Niederschlag von Chlorsilber gut ausgewaschen und in Ammoniak gelöst. Auf Zusatz von Magnesiumpulver wurde unter ziemlich lebhafter Reaktion alles Silber zu Metall reduziert.

Schliesslich wurde noch dieselbe Menge Chlorsilber in Salzsäure suspendiert dem Einflusse des Magnesiums ausgesetzt; die Reduktion zu Metall erfolgte ausserordentlich schnell und glatt, wobei sich das an der Luft bereits violett gewordene Chlorid in einen sehr reinen schwach metallisch

glänzenden gelblich-weissen Schwamm umwandelte, welcher sich im Mörser zu einer kompakten Silberplatte zusammenhämmern liess.

Mit grosser Leichtigkeit wirkt auch das wasserfreie Chlorid auf Magnesium ein. Es wurde das geschmolzene und gut getrocknete Salz mit annähernd äquivalenter Menge Magnesiumfeile gemischt und im Schiffchen im Rohre erhitzt. Unmittelbar nach dem Schmelzen des Chlorsilbers trat ein heftiges Abbrennen des Gemenges unter Zischen und blitzartiger Lichterscheinung ein, und nach dem Erkalten zeigte sich im Schiffchen eine durch reduzierte Kohle stark geschwärzte zusammengesinterte Masse, aus welcher beim Behandeln mit heissem Wasser und Salmiaklösung zahlreiche metallglänzende, dehnbare Silberkügelchen erhalten wurden. Die Reaktionswärme hatte also die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Silbers (gegen 1000°) gesteigert.

3. Gold.

Aus einer wässerigen Goldchloridlösung, mag dieselbe nun neutral oder sauer sein, wird in allen Fällen das Gold durch metallisches Magnesium quantitativ abgeschieden nach der Gleichung:

$$2\,AuCl_3 + 3\,Mg = Au_2 + 3\,MgCl_2.$$

Wie beim Silber, so wird auch hier in neutraler Lösung bei einigermaassem raschen Arbeiten die Bildung von Magnesiumhydroxyd durch das im Ueberschuss angewandte Fällungsmittel fast gänzlich umgangen. Das ausgeschiedene Metall bildete einen rötlichen feinen Schwamm oder ein schweres rotbraunes Pulver, welches sich vor dem Lötrohre ohne Schwierigkeit zu einem glänzenden Metallkügelchen zusammenschmelzen liess.

Da das Goldtrichlorid in der Hitze zu Gold und freiem

Chlor zerfällt, so bot der Versuch mit dem trocknen Chlorid in hoher Temperatur kein besonderes Interesse. Auch das Monochlorid wurde nicht weiter untersucht; doch ist nicht zu bezweifeln, dass es durch Magnesium gleichfalls zu metallischem Gold reduciert wird.

Roussin erwähnt die Reduktion des Goldes aus schwach saurer Lösung durch Magnesium ebenfalls.

Familie II.

Gruppe A: [Be, Mg] Ca, Sr, Ba.

Das Verhalten der alkalischen Erden zu Magnesiummetall ist demjenigen der vorigen Hauptgruppe ganz analog.

1. Calcium.

Als 0,5 gr festes Chlorcalcium in 50 cc Wasser gelöst mit etwas Magnesiumfeile, welche zuvor sorgfältig durch andauerndes Waschen mit heissem Wasser von Magnesia befreit war, zwei Stunden auf dem Wasserbade digeriert worden war, zeigte die Lösung eine ganz geringe Trübung, doch konnte selbst mit empfindlichen Lakmuspapier keine alkalische Reaktion nachgewiesen werden, und auch das Magnesium hatte seinen ursprünglichen Glanz nahezu vollständig bewahrt. Im Einklang hiermit steht, dass sich im Filtrate keine Reaktion auf Magnesium erzielen liess.

Auf trocknem Wege wird das Chlorcalcium durch Magnesium, wenn auch in geringer Menge, relativ leicht reduciert. Zur Ausführung dieses Versuches wurde das wasserfreie Salz des Handels nochmals im Hempel'schen Gasofen geschmolzen, hierauf im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, im angewärmten Mörser zerrieben

und mit der äquivalenten Menge Magnesiumfeile gemischt. Ein solches Gemenge von 2,435 gr Chlorcalcium und 0,6 gr Magnesium entwickelte nach dem Glühen im Kohlensäurestrome schon mit kaltem Wasser lebhaft Wasserstoffgas, von welchem beim Erwärmen etwa 150 cc oder gegen 13 mgr erhalten wurden; die wässerige Lösung, welche basische Reaktion zeigte, enthielt beträchtliche Mengen von Magnesiumchlorid.

Bei analoger Behandlung im Wasserstoffstrome ging die Reduktion des Calciumchlorides noch weiter vor sich, ähnlich wie bei den Alkalien; so wurden aus einem Gemische von 2,135 gr Chlorcalcium mit 0,46 gr Magnesium 210 cc Gas also gegen 20 mgr Wasserstoff erhalten.

2. Strontium.

Eine neutrale wässerige Lösung, welche 0,5 gr krystallisiertes Chlorstrontium enthielt, ergab nach dreistündigem Digerieren auf dem Wasserbade gleichfalls eine schwache Trübung unter Beibehaltung ihrer neutralen Reaktion. Dagegen soll nach S. Kern eine Strontiumlösung nach 2tägiger Berührung mit Magnesium einen weissen Niederschlag von Strontianhydrat geben.

In der Glühhitze zeigte das Strontiumchlorid dem Magnesium gegenüber ein verschiedenes Verhalten, je nachdem im Kohlensäurestrome oder in einer Wasserstoffatmosphäre operiert wurde. So liess sich aus dem Glühprodukt von 2,045 gr Chlorstrontium und 0,4 gr Magnesium in ersterem Falle nur $^1/_2$ cc Wasserstoffgas gewinnen, während die Reduktion bei Gegenwart von Wasserstoff soweit vor sich ging, dass von 3,557 gr Chlorstrontium und 0,54 gr Magnesium 170 cc Gas oder etwa 16 mg H_2, aequivalent etwa 0,7 gr Strontium erhalten wurden. Wie

aus diesen Zahlen ersichtlich, zeigt das Magnesium für sich dem Chlorstrontium gegenüber fast garkeine Reduktionswirkung mehr, sondern es müssen, um eine nenneswerte Wirkung zu erzielen, zwei reducierende Mittel zugleich angewendet werden, Magnesium und Wasserstoff, welch letzterer für sich das Chlorid gleichfalls nicht verändert, wie durch einen Kontrollversuch festgestellt wurde. Vielleicht beruht der Unterschied darauf, dass das Magnesium leichter die Kohlensäure als das Strontiumchlorid zersetzt·

3. Barium.

Das neutrale Bariumchlorid verhält sich in wässeriger Lösung gegen Magnesium ebenso indifferent, wie die beiden vorerwähnten Salze dieser Gruppe, ja nicht einmal eine Trübung der Flüssigkeit liess sich hier nach dem dreistündigen Digerieren auf dem Wasserbade wahrnehmen.

Auch das wasserfreie Chlorid zeigte sich der Reduktion durch Magnesium im Kohlensäurestrome unzugänglich, indem ein Gemenge von 3,97 gr Bariumchlorid und 0,45 gr Magnesiumfeile nach dem Glühen im Hempel'schen Gasofen und Behandeln mit siedendem Wasser nicht die geringste Bildung von Wasserstoffgas erkennen liess.

Auch die Reduktion durch Magnesium und Wasserstoff erscheint beim Chlorbarium auf ein bescheideneres Mass herabgedrückt, da aus 3,835 gr Chlorbarium und 0,41 gr Magnesium nach dem Glühen nur 76 cc oder etwa 7 mgr Wasserstoffgas, aequivalent etwa 0,4 gr Barium, erhalten wurden.

Vergleicht man nun die bei der Reduktion der Chloride der alkalischen Erden gefundenen Gasmengen unter einander, so gelangt man zu dem Schlusse, dass die Reducierbarkeit in dieser Gruppe bei Gegenwart von Kohlensäure

mit steigendem Atomgewichte vermindert wird, da sie beim Chlorcalcium deutlich ausgeprägt, beim Chlorbarium gleich Null ist, und das Chlorstrontium eine Mittelstellung einnimmt, insofern sie hier nur sehr schwach auftritt.

Noch deutlicher lassen sich diese Beziehungen bei der Reduktion durch Magnesium und Wasserstoff erkennen, wenn man die erhaltenen Gasmengen auf die Molekulargewichte der angewandten Chloride umrechnet. Man erhält auf diese Weise die folgenden Zahlenwerte:

Für 110,64 gr $CaCl_2$ ..... $\frac{110{,}64.210}{2{,}135}$

= 10884 cc Gas; oder etwa 0,99 gr od. 0,5 Aeq. H_2;

Für 158,04 gr $SrCl_2$ ..... $\frac{158{,}04.170}{3{,}557}$

= 7553 cc Gas; oder etwa 0,69 gr od. 0,35 Aeq. H_2;

Für 207,64 gr $BaCl_2$ ..... $\frac{207{,}64.76}{3{,}835}$

= 4114 cc Gas; oder etwa 0,37 gr od. 0,2 Aeq. H_2.

Wie man auf den ersten Blick erkennt, ist die aus dem Chlorstrontium gewonnene Gasmenge annähernd gleich dem arithmetischen Mittel aus den Gasmengen der beiden andern Chloride, gleichwie das Atomgewicht des Strontiums fast mit dem Mittel aus den Atomgewichten von Calcium und Barium identisch ist. Folgende kleine Tabelle bringt diese Beziehungen übersichtlich zur Anschauung:

Element	Atomg.	Gasmenge in cc
Ca	39,9	10884
Sr	87,3 [88,4]	7553 [7499]
Ba	136,9	4114

Die in Klammern beigefügten Zahlen drücken genau das arithmetische Mittel aus. Diese Relationen lassen sich in den Satz zusammenfassen, dass bei den Chloriden der alkalischen Erden die Reduktion durch Magnesium bei Gegenwart von Wasserstoff mit steigendem Atomgewichte des betreffenden Metalles abnimmt.

Gruppe B: Zn, Cd, Hg.

1. Zink.

Beim Erhitzen von 1,36 gr des käuflichen Zinkchlorides in neutraler Lösung mit überschüssiger Magnesiumfeile wurde das Salz zersetzt unter Bildung von metallischem Zink und Zinkoxydhydrat zu etwa gleichen Teilen; daneben fand sich jedoch auch etwas basisches Zinkchlorid, wie sich aus dem Chlorgehalte des Niederschlages ergab. Infolgedessen enthielt auch das Filtrat statt 0,952 gr nur 0,898 gr Magnesiumchlorid, mithin einen Mindergehalt von 0,054 gr. Sieht man von diesen Nebenerscheinungen ab, so lässt sich die Einwirkung des Magnesiums auf das Zinkchlorid in folgende Gleichung zusammenfassen:

$$2\,ZnCl_2 + 2\,Mg + 2\,HOH = Zn + Zn(OH)_2 + H_2 + 2\,MgCl_2.$$

Das Zink wurde in der That quantitativ aus der Lösung ausgefällt. Nach S. Kern wird aus neutralen Lösungen von Zinksalzen durch Magnesium nur Zinkoxydhydrat ausgeschieden.

Auch eine ammoniakalische Zinkchloridlösung giebt auf Zusatz von Magnesiumpulver metallisches Zink und Zinkoxydhydrat; doch ist der Grad der Ausfällung weit geringer; im vorliegenden Falle blieben von 1,36 gr Salz 0,275 gr, also 20,2 % unzersetzt in Lösung, und zwar wohl ohne Zeifel als Oxydammoniak.

Eine saure Lösung von Zinkchlorid kann noch viel weniger quantitativ reduciert werden; wohl wird anfangs Zink als Metallschwamm ausgeschieden, doch tritt sehr bald ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem genau so viel Metallschwamm von der Salzsäure wieder gelöst wird, als das Magnesium reduciert. Auch Roussin fand, dass aus schwach saurer Lösung durch Magnesium metallisches Zink ausgeschieden wird.

Als wasserfreies Zinkchlorid diente ein in Stangen gegossenes Präparat, welches zu Stückchen von Erbsengrösse zerkleinert und mit den Magnesiumwürfelchen abwechselnd in ein Porzellanschiffchen gebracht, im Verbrennungsrohre der Erhitzung ausgesetzt wurde. Bei den vorbereitenden Operationen muss mit thunlichster Schnelligkeit verfahren werden, da das geschmolzene Zinkchlorid ungemein hygroscopisch ist. Die Reaktion liess sich ihres ruhigen Verlaufes wegen sehr gut beobachten. Bald nach dem Schmelzen des Zinkchlorides erglühten plötzlich die Magnesiumstückchen und schmolzen gleich darauf zu Kügelchen zusammen; nach längerer Einwirkung des Magnesiums, welche durch zeitweiliges Aufleuchten und sehr schwaches Rotieren der Kügelchen sich deutlich kennzeichnete, verschwand ebenso plötzlich jede Glüherscheinung, und die Reaktion war beendet. Nach Herausnahme des Schiffchens fanden sich in diesem blätteriges Magnesiumchlorid, etwas basisches Zinkchlorid, vor allem aber grosse Kugeln von metallischem Zink.

2. Cadmium.

Die grosse Aehnlichkeit des Cadmiums mit dem Zink tritt auch in seinem Verhalten zum metallischen Magnesium zweifellos zutage. Auch eine neutrale Lösung von Cad-

beschriebene Form von Phosphormagnesium vor, untermengt mit Kohle und Magnesia; sie ist schwarz und sehr widerstandsfähig gegen Säuren. Parkinson und Blunt geben den beiden Verbindungen ebenfalls die Formel Mg_3P_2. (alt: Mg_3P).

2. Arsen.

Da Arsentrichlorid durch Wasser zu basischem Chlorid oder arseniger Säure zerlegt wird, so konnte das Verhalten einer neutralen Arsenchlorürlösung zu Magnesium nicht festgestellt werden. Voraussichtlich würden aber die gleichen Zersetzungsprodukte auftreten, wie bei einer salzsauren Lösung. Bringt man diese mit Magnesium zusammen, so wird ein Teil zu metallischem Arsen reduciert, ein anderer entweicht als Arsenwasserstoff. Der Vorgang verläuft wohl nach der Gleichung;

$$3\,AsCl_3 + 6\,Mg + 3\,HCl = As_2 + AsH_3 + 6\,MgCl_2.$$

Führt man den Versuch im Marsh'schen Apparate aus, so erhält man reichliche Arsenflecke und Spiegel.

Roussin[1]) schlug vor, das Magnesium zur Auffindung des Arsens und Antimons und ihrer Trennung von anderen Metallgiften bei forensischen Untersuchungen zu verwenden; in schwefelsaurer Lösung sollen Arsen und Antimon vollständig in Form ihrer Wasserstoffverbindungen entweichen. In salzsaurer Lösung ist das Verfahren bei quantitativen Bestimmungen jedenfalls nicht anwendbar. Einmal wird das Arsen nicht sämtlich als Wasserstoffverbindung entwickelt, sondern zum grössten Teil als Metallschwamm niedergeschlagen, ferner ist aber auch diese Fällung unvollständig. Bei einer Ausfällung in der bedeckten Schale unter Luftzutritt blieben bei Verwendung von Magnesium-

[1]) Jahresber. 1866, 170 und 801. Zeitschr. anal. Chemie 6_{1901}.

pulver nicht weniger als 24,41 % des Arsenchlorürs in Lösung; wurde jedoch das Magnesium in Würfelform benutzt und der Versuch im Kölbchen unter Ausschluss der atmosphärischen Luft vorgenommen, so verlief zwar auch unter diesen Umständen die Reaktion nicht streng quantitativ, doch wurde der Schwefelwasserstoffniederschlag im Filtrate auf eine durch Wägung kaum zu bestimmende Menge reduciert. Es scheint, dass stets ein kleiner Teil des Arsens als arsenigsaure Magnesia in Lösung bleibt. Ein Controllversuch unter Anwendung eines Zinkstabes ergab unter den gleichen Bedingungen eine vollständige Ausfällung des Arsens.

Lässt man wasserfreies Arsenchlorür langsam auf Magnesiumpulver auftropfen, so verhalten sich beide Substanzen gegen einander indifferent; bringt man jedoch wenige Tropfen Alkohol hinzu, so tritt, wie beim Zinn, sogleich sehr lebhafte Reaktion ein unter Entwickelung von Arsenwasserstoff und Abscheidung von metallischem Arsen.

Leitet man ferner die Dämpfe des wasserfreien Chlorürs über geschmolzenes Magnesium, so erfolgt alsbald ein Erglühen und schwaches Abbrennen des letzteren: an beiden Enden des Rohres setzte sich das metallische Arsen in glänzenden grossen Blättchen und Spiegeln ab, im Schiffchen blieb schönes weisses, gleichfalls blätteriges Magnesiumchlorid zurück, in welchem noch ein Paar kleine Kügelchen überschüssigen Magnesiums eingebettet lagen.

3. Antimon.

Wie auch sonst das Antimon in seinen Reaktionen sich dem Arsen ähnlich zeigt, so auch in seinem Verhalten zu metallischem Magnesium. Wie das Chlorarsen wird auch das Antimonpentachlorid durch Wasser zersetzt, daher

eine neutrale Lösung nicht untersucht werden konnte; auf eine salzsaure Lösung desselben wirkt Magnesium ein unter Entwickelung von Antimonwasserstoff und Abscheidung des Metalles in Schwammform, eine Zersetzung, welche etwa nach folgender Gleichung verläuft:

$$3\,SbCl_5 + 9\,Mg + 3\,HCl = SbH_3 + Sb_2 + 9\,MgCl_2.$$

Auch hier ist bei Verwendung von Magnesiumpulver als Reduktionsmittel die Umsetzung nicht quantitativ; von 0,7447 gr Antimonchlorid blieben 0,0195 gr, mithin 2,61 % in der Lösung zurück; der Grund hierfür mag in einer Bildung von antimonsaurer Magnesia zu suchen sein. Setzt man Weinsäure zur Lösung, um diese, ohne eine Fällung von Oxychlorid fürchten zu müssen, beliebig mit Wasser verdünnen zu können, so wird die Ausfällung noch weit unvollständiger. Dagegen lässt sich eine quantitative Ausfällung erreichen, wenn man dieselbe mit Magnesiumbarren unter Luftabschluss, ja selbst ohne diesen vornimmt, aber den Versuch so regelt, dass am Ende der Abscheidung des Antimons die Lösung nahezu neutral reagiert.

Auch die Reduktion mit dem Zinkstabe verläuft unter diesen Umständen quantitativ.

Wasserfreies Antimonpentachlorid wirkt auf Magnesiumfeile bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; bei Zusatz von wenig Alcohol findet momentane Umsetzung zu Antimonwasserstoff, Antimonmetall und Antimonoxychlorid statt.

Lässt man die Dämpfe des Antimonpentachlorides über geschmolzenes Magnesium streichen, so geht eine lebhafte Verbrennung des letzteren vor sich unter blitzartigem Lichte. Dieser Versuch ist insofern nicht rein, als das Pentachlorid sich beim Erhitzen in Trichlorid und freies Chlor zerlegt; beide wirken auf das Magnesium ein, ersteres hat eine Abscheidung von metallischem Antimon

zur Folge, letzteres ruft die intensivere Lichterscheinung hervor.

Es wurde deswegen auch das Verhalten des Trichlorides (Antimonbutter) gegen Magnesium untersucht. Das zur Verwendung kommende Chlorür wurde durch Eintauchen in heisses Wasser zum Schmelzen gebracht, sodann in's Schiffchen gegossen und dieses sofort in das gut getrocknete und mit Kohlensäure gefüllte Verbrennungsrohr eingeführt. Die Reaktion erfolgte leicht, und die Magnesiumwürfelchen erglühten ohne Formveränderung, doch zeigten sich auf der Oberfläche hell aufleuchtende kleine geschmolzene Kügelchen, welche aus dem Magnesiumkerne herauszuwachsen schienen. Nach Verlauf weniger Minuten verschwand jede Lichterscheinung, und die Reaktion konnte als beendet gelten. Nach dem Erkalten zeigten sich neben Chlormagnesium das ganze Schiffchen und die benachbarten Rohrteile mit glänzenden Kügelchen und Krystallen von metallischem Antimon bedeckt.

4. Wismut.

Auch das Wismutchlorür konnte seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser wegen nur in salzsaurer Lösung geprüft werden. Dargestellt wurde das Salz durch Fällen des Wismutnitrates mittelst Ammoniak, Lösen und wiederholtes Eindampfen des gut gewaschenen Niederschlages mit starker Salzsäure und schliessliches Aufnehmen mit möglichst verdünnter Säure. Bringt man die so bereitete Lösung mit Magnesium zusammen, so scheidet sich nach der Gleichung

$$2\,BiCl_3 + 3\,Mg = Bi_2 + 3\,MgCl_2,$$

reines, metallisches Wismut in Gestalt eines schwarzen Schwammes aus; die Reduktion verläuft aber, gleichwohl

ob das Magnesium als Feile oder in Barren verwendet wird, selbst unter Luftabschluss in keinem Falle vollständig. Bei einem mit Magnesiumfeile angestellten Versuch blieben von 2,053 gr Wismutchlorür 0,0366 gr = 1,78 % des Salzes unzersetzt. Auch die analoge Fällung mit Zink ist nicht vollständig; das Filtrat gab auf Zusatz von Schwefelwasserstoff anfangs Braunfärbung, später setzte sich ein geringer Niederschlag von Schwefelwismut ab.

Durch geschmolzenes Magnesium wird das wasserfreie Wismutchlorür mit grosser Leichtigkeit reduciert. Zur Ausführung dieser Reduktion bedient man sich zweckmässig wieder zweier Schiffchen, deren hinteres mit dem in einer erwärmten Reibschale gepulverten Chlorüre beschickt wird. Erhitzt man dieses zum Sieden, sobald das Magnesium dem Schmelzen nahe ist, so beobachtet man nach wenigen Augenblicken eine intensive Glüh- und Lichterscheinung, welche jedoch nur von kurzer Dauer ist. In die Vorlage gehen braune Dämpfe über, welche sich daselbst zu einer schwarzbraunen sehr hygroscopischen Masse mit erdigem Bruche verdichten. Diese kann wohl nur das Wismutdichlorid sein, obschon dieses für sich nicht flüchtig ist, sondern in Metall und Trichlorid beim Erhitzen zerfällt. Im Schiffchen fanden sich ein grosser Regulus und zahlreiche kleine Kügelchen von metallischem Wismut vor.

Familie VI.

Gruppe A: Cr, Mo, W, Ur.

1. Chrom.

Behandelt man eine neutrale Lösung von Chromalaun, $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$, mit überschüssigem Magnesiumpulver einige Stunden auf dem Wasserbade, so wird das

Chrom quantitativ ausgefällt als Chromoxydhydrat, während Magnesiumsulfat in Lösung geht, nach dem Schema:
$Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Mg + 6\,HOH = Cr_2(OH)_6 + 3\,H_2 + 3\,MgSO_4$.

Doch wird auch bei dieser Reaktion viel basisches Salz gebildet, infolge dessen der Gehalt des Filtrates an Magnesiumsulfat sich zu niedrig stellt. Nach obiger Gleichung müssten bei Verwendung von 4,896 gr Alaun in Lösung gegangen sein:

1,8018 gr $MgSO_4$,

doch fanden sich nur 1,5926 „ „ „

Diff. = — 0,2092 gr $MgSO_4$.

Aus einer salzsauren Lösung von Chromchlorid konnte unter keinen Bedingungen Chrom als Metall oder Hydroxyd erhalten werden; dagegen wird aus essigsaurer Lösung etwas Chrom wohl als Chromoacetat abgeschieden, wenn auch sehr bald ein Gleichgewichtszustand eintritt.

Erhitzt man ein Gemenge von wasserfreiem violetten Chromchlorid und Magnesiumfeile im Kohlensäurestrome, so tritt noch vor dem Sublimieren des Chlorides lebhafte Reaktion unter Glüherscheinung ein, wobei das Gemisch sich in eine fast schwarze voluminöse Masse umwandelt, welche aus metallischem Chrom, Magnesiumchlorid und etwas reducierter Kohle besteht Es lässt sich daher auf diesem Wege metallisches Chrom erhalten, welches Verfahren auch in neuester Zeit von E. Glatzel[1]) unter Benutzung des Chromchlorid-Chlorkaliums angegeben worden ist.

2. *Molybdän.*

Da wässerige Lösungen der Molybdänchloride sehr leicht zersetzlich oder garnicht darstellbar sind, so be-

[1]) Ber d. D. chem. Gesellsch. 23, p 3127

schränken sich hier die Versuche auf die Reaktionen auf dem trockenen Wege. Es kam nur das niederste Chlorid, das Molybdändichlorid, in Betracht, da die höheren Chloride in der Hitze unbeständig sind. Wurde das gelbe Dichlorid mit Magnesiumfeile gemischt im Kohlensäurestrome erhitzt, so erfolgte bei eben beginnender Rotglut unter heftigem Abbrennen des Gemenges teilweise Reduktion zu metallischem Molybdän. Der unlösliche Rückstand des durch Behandeln mit Wasser von Magnesiumchlorid befreiten Glühproduktes bestand zu 85,93 % aus metallischem Molybdän, während 14,07 % unzersetztes Molybdändichlorid beigemengt waren.

3. Wolfram.

Das Wolframdichlorid, welches durch Reduktion des zugehörigen Hexachlorides gewonnen worden war, wurde analog der vorigen Substanz untersucht, und erfolgte auch hier eine partielle Reduktion zu Metall, doch in weit geringerem Maasse, indem der wie oben behandelte Rückstand nur 61,03 % metallisches Wolfram und 38,97 % Wolframdichlorid enthielt.

4. Uran.

In ganz gleicher Weise erfuhr Uranylchlorid durch metallisches Magnesium eine teilweise Reduktion zu Metall.

Gruppe B: [O], S, [Se, Te].

Schwefel.

Auch hier konnte der Zersetzbarkeit des Halb-Chlorschwefels, S_2Cl_2, durch Wasser wegen wiederum nur die Reaktion auf trockenem Wege in Betracht kommen; zur Ausführung dieser wurden die Dämpfe des frisch bereiteten

Schwefelchlorürs über geschmolzenes Magnesium geleitet. Die Reaktion, welche erst bei intensiver Rotglut vor sich ging, war von längerer Dauer (etwa 20 Minuten). Nachdem das Magnesium zu Kügelchen geschmolzen, euchteten diese plötzlich hell auf und wurden von den übergehenden Dämpfen des Chlorides in lebhafteste Rotation versetzt, welche während der ganzen Einwirkung anhielt. Nach dem Erkalten fand sich im vorderen Rohrende ein starker Absatz von gelbem Schwefel, während das Schiffchen fast reines blätteriges Magnesiumchlorid enthielt, in welchem noch kleine Kügelchen unzersetzten Magnesiummetalles eingebettet lagen. Auch hatten sich sehr geringe Mengen von Magnesiumsulfid gebildet, die beim Auflösen der Masse Schwefelwasserstoffentwickelung verursachten.

Familie VII.

Gruppe A: *Mangan.*

Eine neutrale Lösung von Manganchlorür setzt sich beim Digerieren mit Magnesiumfeile quantitativ um, wesentlich nach folgender Gleichung:

$$MnCl_2 + Mg + 2\,HOH = Mn(OH)_2 + MgCl_2 + H_2.$$

Es scheidet sich weisses Manganoxydulhydrat aus, welches jedoch sehr schnell durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft sich bräunt unter Bildung von Oxyduloxyd- und Oxydhydrat. Doch trat nebenher auch basisches Manganchlorür auf, weshalb der Gehalt an Magnesiumchlorid im Filtrate ein viel zu geringer war. Statt 0,5462 gr fanden sich in einem Falle nur 0,1742 gr, in einem zweiten 0,3192 gr vor, mithin Differenzen von — 0,3720 bezw. — 0,2270 gr.

Auf eine ammoniakalische Manganchlorürlösung (unter Zusatz von Salmiak) wirkt Magnesium ein unter Bildung

derselben Zersetzungsprodukte, doch ist die Fällung sehr unvollkommen; so blieben von 1,154 gr angewandter Substanz 13,087 % in Lösung.

Aus einer sauren Lösung von Manganchlorür wird durch Magnesium nichts ausgeschieden.

Auf trockenem Wege verläuft die Reaktion zwischen Manganchlorür und Magnesium, wenn ein Gemenge beider im Porzellanschiffchen erhitzt wird, in der Weise, dass das Mangan zu Metall reduciert wird; dasselbe zersetzt fast mit gleicher Heftigkeit, wie die Alkalimetalle, das Wasser unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoff. Die Reduktion erfolgt schon bei relativ niedriger Temperatur, doch ziemlich gelinde unter schwachem Abbrennen des Gemenges.

Familie VIII.

Fe, Co, Ni; [Ru, Rh, Pd; Os, Jr,] Pt.

1. Eisen.

Eine neutrale Eisenchloridlösung reagiert, wenn auch nicht gerade sehr lebhaft, mit Magnesium schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen wird aber sogleich unter sehr lebhafter Gasentwickelung grünes Eisenoxydulhydrat gebildet, welches unter dem Einflusse der Luft schnell in rostfarbiges Oxydhydrat übergeht. Dass der Niederschlag aber kein metallisches Eisen enthielt, konnte durch sein Verhalten zu Sublimatlösung festgestellt werden, indem nach längerem Kochen mit diesem Reagens das Filtrat schon durch den ersten Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung gerötet wurde. Die Ausfällung der Eisenchloridlösung verläuft bei mehrstündigem Digerieren auf dem Wasserbade quantitativ nach folgendem Schema:

$$Fe_2Cl_6 + 3\,Mg + 4\,HOH = 2\,Fe(OH)_2 + 3\,MgCl_2 + 2\,H_2.$$

Eine saure Lösung wird durch Magnesiumpulver ohne Ausscheidung von metallischem Eisen reduciert zu Oxydullösung; bei Verwendung von Magnesium in Barrenform wird dagegen Metallschwamm gefällt, welcher jedoch infolge eines schnell eintretenden Gleichgewichtszustandes nur in geringen Mengen auftritt und bei Mangel an Magnesium sogleich wieder gelöst wird.

Anders verhält sich das wasserfreie Eisenchlorid zu Magnesium bei Glühhitze. Sobald nämlich ein Gemenge des gut getrockneten Salzes mit Magnesiumpulver im Schiffchen auf schwache Rotglut gebracht war, erfolgte unter Zischen und intensiver blitzartiger Lichterscheinung ein sehr heftiges Abbrennen des Gemisches. Ein Teil desselben sublimierte unzersetzt als $FeCl_3$, ein zweiter setzte sich vor dem Schiffchen als Eisenchlorür ab in Gestalt weisser prächtig seideglänzender Blättchen; das Schiffchen selbst enthielt Magnesiumchlorid und metallisches Eisen, welches mit einem Magneten dem fein zerriebenen Gemenge entzogen werden konnte. Da die Reduktion im Kohlensäurestrome vorgenommen wurde, so zeigte sich auch hier der ganze Schiffcheninhalt durch abgeschiedene Kohle geschwärzt.

Uebrigens wurde die Reduktion der Eisenoxyd- zu Eisenoxydulsalzen auch in schwefelsaurer Lösung vorgenommen, und erfolgte hierbei weitaus schöner und schneller durch Magnesium, als durch Zink.

2. Kobalt.

Aus einer neutralen Lösung von Kobaltchlorür wird nach der Gleichung

$$CoCl_2 + Mg + 2HOH = Co(OH)_2 + MgCl_2 + H_2$$

durch Behandeln mit Magnesiumpulver rosafarbiges Kobaltoxydulhydrat gefällt, und zwar erfolgt diese Fällung

wiederum quantitativ. Bei Verwendung von 1,5055 gr $CoCl_2 . 6 H_2O$ würde obige Gleichung verlangen

0,61958 gr $MgCl_2$,

doch fand sich nur 0,59153 „ „ „

Diff. = — 0,02805 gr $MgCl_2$.

Der Mindergehalt an Magnesiumchlorid ist auch hier auf die Bildung geringer Mengen von basischem Chlorid zurückzuführen.

Eine ammoniakalische Kobaltchlorürlösung wird durch Magnesium zersetzt zu Kobaltoxydulhydrat und schwarzem Kobaltoxyduloxydhydrat; doch geht die Umsetzung so unvollständig vor sich, dass von 1,5033 gr noch 0,20144 gr, mithin 13,403 % unzersetzt blieben.

Aus der salzsauren Lösung vermag Magnesiumpulver kein Metall auszuscheiden, Magnesiumbarren aber reduzierten das Salz teilweise zu metallischem Kobalt, soweit nämlich, bis Gleichgewichtszustand eintritt.

Zur Entwässerung wurde das krystallisierte Salz einige Zeit über dem Bunsenbrenner geschmolzen, bis es gleichmässig blau erschien; nach dem Erkalten im Exsiccator wurde es mit Magnesiumpulver in einer angewärmten Reibschale zerrieben, und das Gemenge im Schiffchen erhitzt. Die Reaktion verlief anscheinend sehr träge unter ganz schwachem Erglühen des Gemisches, obwohl die Temperatur bis zur mittleren Rotglut gesteigert war. Doch war die Umsetzung vollständig, da ein wässeriger Auszug des Glühproduktes sich als kobaltfrei erwies. Die stark geschwärzte poröse Masse enthielt neben Magnesiumchlorid und Kobaltoxydul im Wesentlichen metallisches Kobalt, welches unter Druck Metallglanz annahm und ziemlich stark magnetisch war.

3. *Nickel.*

Dem Magnesium gegenüber zeigt das Nickel, sonst das Analogon des Kobalts, kleine Abweichungen. In neutraler Lösung giebt das Nickelchlorür dieselben Umsetzungsprodukte, wie das Kobaltchlorür, indem zunächst graues Hydroxydul gebildet wird, welches jedoch bei längerem Digerieren auf dem Wasserbade unter Wasserverlust in graues, dem Metall äusserlich sehr ähnliches Nickeloxydul, NiO, übergeht. Die Umsetzung erwies sich bei dieser Behandlungsweise als quantitativ, insofern das Filtrat keine Nickelreaktion mehr erkennen liess. Dass jedoch auch das Nickelchlorür etwas Neigung zeigt, basisches Salz zu bilden, ergab sich aus dem Mindergehalte an Magnesiumchlorid: denn statt der 0,6373 gr $MgCl_2$ welche bei Anwendung von 1,5897 gr des wasserhaltigen Chlorürs entsprechend der Gleichung:

$$NiCl_2 + Mg + 2\,HOH = Ni(OH)_2 + MgCl_2 + 2\,H_2$$

zu erwarten waren, fanden sich nur 0,6213 gr vor, mithin ergab sich eine Differenz — 0,0160 gr.

Auch enthält der Niederschlag sehr grosse Mengen von Magnesiumhydroxyd.

Die gleichen Reaktionsprodukte treten bei der Einwirkung des Magnesiums auf eine ammoniakalische Nickelchlorürlösung auf: nur ist hier die Fällung recht unvollständig und die Bildung von Magnesiumhydrat weitaus bedeutender.

In saurer Lösung unterscheidet sich das Nickelchlorür dadurch von der analogen Kobaltverbindung, dass aus jener durch Magnesium selbst bei tagelanger Einwirkung kein Metall reduciert wird. Wenn nun Roussin gleichwohl fand, das Nickel aus schwach saurer Lösung als Metall gefällt wird, welches unter Druck Glanz annimmt, so hat

er offenbar mit dem schwefelsauren Salze gearbeitet, denn aus diesem wird durch Magnesium sehr leicht Nickel in relativ grossen metallglänzenden Blättchen ausgeschieden. Es scheint demnach das Nickel von verdünnter Schwefelsäure weniger angegriffen zu werden, als von verdünnter Salzsäure, wie dies auch, wie oben erwähnt, beim Kupfer zu beobachten war.

Auf das wasserfreie Nickelchlorür wirkt Magnesium ungleich heftiger ein, als auf Kobaltchlorür. Nachdem das behufs Entwässerung geschmolzene Salz in der Reibschale mit Magnesiumfeile zerrieben war, wurde das Gemenge wiederum im Schiffchen erhitzt. Noch unterhalb sichtbarer Rotglut erfolgte die Reaktion unter Zischen und intensiver Blitzerscheinung mit solcher Heftigkeit, dass das Schiffchen an das Verbrennungsrohr anschmolz und nur mit Mühe von diesem getrennt werden konnte. Die vordere Rohrhälfte und selbst der Hals der Vorlage bedeckten sich mit metallischem Nickel, welches zum Teil als schwach glänzender Spiegel auftrat; im Schiffchen blieb ein schwarz-graues poröses Glühprodukt zurück, welches beim Uebergiessen mit warmen Wasser Gas entwickelte und sich durch die Analyse als ein Gemenge von metallischem Nickel, Nickeloxydul, Magnesiumchlorid und Kohle erwies. Das metallische Nickel war in weitaus überwiegender Menge vorhanden und liess sich leicht mit einem Magneten ausziehen.

Entsprechend setzen sich nach den Versuchen von Comaille auch die Lösungen der Sulfate von Eisen, Kobalt und Nickel um.

4. Platin.

Als Repräsentant der Platinmetalle wurde nur das Platin selbst untersucht, da hinsichtlich der übrigen Metalle

dieser Gruppe ein analoges Verhalten a priori angenommen werden durfte.

Wie beim Silber und Gold, so tritt auch hier der Charakter des Edelmetalles insofern deutlich zu Tage, als aus neutraler und salzsaurer Lösung von Platinchlorid durch Magnesium das Platin mit Leichtigkeit als Metall quantitativ ausgeschieden wird; bei Anwendung des neutralen Salzes bleibt das im Ueberschusse zugesetzte Magnesium unverändert zurück, da die Reaktion entsprechend der Gleichung verlief:

$$PtCl_4 + 2\ Mg = Pt + 2\ MgCl_2.$$

Während 1,025 gr Platinchlorid 0,580 gr Magnesiumchlorid liefern müssten, wurden 0,581 gr gefunden.

Da Platinchlorid schon durch Erhitzen allein zersetzt wird, so wurde von einer Reaktion mit Magnesium auf trockenem Wege abgesehen.

Uebersicht der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehen Untersuchungen über die Einwirkung des metallischen Magnesiums auf Chloride lassen sich in Kürze dahin zusammenfassen:

Familie I.

Gruppe A. Die Chloride der Alkalien verhalten sich in wässeriger Lösung unter allen Umständen indifferent; in der Glühhitze werden sie, namentlich in einer Wasserstoffatmosphäre in geringem Maasse reduciert, und zwar das Lithium leichter, als das Natrium und dies wieder leichter als das Kalium.

Gruppe B. Kupferchlorid wird in neutraler Lösung vorwiegend zu Kupferoxydul reduciert, aus ammoniakalischer Lösung fällt Metall, während gleichzeitig Kupferchlorür in Lösung bleibt, aus saurer Lösung endlich fällt nur Metall. Auf trockenem Wege erfolgt ebenfalls Reduktion zu Metall.

Die Chloride von Silber und Gold werden durch Magnesium sowohl auf nassem wie auf trockenem Wege mit Leichtigkeit zu Metall reduciert.

Familie II.

Gruppe A. Die Chloride der Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba wirken in wässerigen Lösungen ebenfalls nicht auf Magnesium ein; in der Glühhitze werden sie im Wasserstoffstrome zum kleinen Teile reduciert und zwar um so reichlicher, je niedriger das Atomgewicht ist.

Gruppe B. Die Chloride von Zink und Cadmium geben in neutraler Lösung Metall und Hydroxyd, in saurer nur die Metalle; in ammoniakalischer Lösung giebt das Zinkchlorid neben Metall auch Hydroxyd, Cadmiumchlorid aber nur Metall. Quecksilberchlorid erleidet in neutraler und saurer Lösung eine Reduktion zu Chlorür, das in neutraler Lösung weiter reduciert wird zu Metall. Die trockenen Chloride werden beim Erhitzen mit Magnesium zu den Metallen reduciert.

Familie III.

Gruppe A. Trocknes Borchlorid wird zu Bor reduciert, unter Bildung von Bormagnesium. Aluminiumchlorid giebt in neutraler Lösung Hydroxyd, in saurer keine Umsetzung. In der Glühhitze erleidet es Reduktion zu Metall.

Gruppe B. Thalliumchlorür wird sowohl in seinen Lösungen, als auf trockenem Wege zu Metall reduciert.

Familie IV.

Gruppe A. Die Chloride des Kohlenstoffs und Siliciums werden bis zu ihren Elementen reduciert, während das Titantetrachlorid zu Sesquichlorid und Oxyden des 2wertigen und 3wertigen Titans umgesetzt wird.

Gruppe B. Eine neutrale Lösung von Zinnchlorid scheidet Zinnsäure aus; dagegen werden beide Chloride in saurer Lösung wie in der Glühhitze zu den Metallen reduciert. Bleichlorid giebt stets metallisches Blei.

Familie V.

Die Chloride des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts werden in der Glühhitze zu den Elementen reduciert; in den sauren Lösungen geben Arsenchlorür und Antimonchlorid ausser dem Metall noch die Wasserstoffverbindungen.

Familie VI.

Gruppe A. Eine neutrale Chromlösung fällt Hydroxyd, während eine saure nicht verändert wird. Das wasserfreie Chromchlorid wird in der Glühhitze reduciert. Ebenso geht bei den Chloriden des Molybdäns, Wolframs, Urans in der Glühhitze die Reduktion bis zum Metall.

Gruppe B. Schwefelchlorür liefert mit Magnesium erhitzt freien Schwefel.

Familie VII.

Gruppe A. Manganchlorür bildet in neutraler und ammoniakalischer Lösung Oxydulhydrat; eine saure Lösung bleibt unverändert.

Gruppe B. Im Chlorgase erhitzt verbrennt Magnesium unter Bildung seines Chlorides.

Familie VIII.

Die neutralen Lösungen der Chloride des Eisens, Kobalts und Nickels bilden die Oxydulhydrate; desgleichen Kobalt und Nickel in ammoniakalischer Lösung. Aus den sauren Chloriden des Eisens und Kobalts werden die Metalle ausgeschieden, während Nickelchlorür nicht verändert wird. Platinchlorid wird stets zu metallischem Platin reduciert. Auch in der Glühhitze erfolgt bei allen Chloriden dieser Gruppe Reduktion zu den Elementen.

Besonderer Erwähnung bedarf vielleicht noch die häufig beobachtete Bildung von Metallhydroxyden bei der Einwirkung des Magnesiums auf die neutralen oder auch ammoniakalischen Lösungen der betreffenden Salze. So werden aus den Chloriden des Chroms, Aluminiums, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts, Zinks, Cadmiums und Kupfers die entsprechenden Hydroxyde bezw. Hydroxydule ausgeschieden, während diese beim Thallium und Blei in beschränktem Maasse oder garnicht auftreten, bei den Halbmetallen und Erdmetallen dagegen stets zu fehlen pflegen.

Im Grossen und Ganzen genommen findet demnach die Bildung der Hydroxyde namentlich bei den positiven Metallen statt. Es sind dies aber zugleich diejenigen, welche eine ausgesprochene Neigung zur Bildung basischer Salze haben. Dass letztere in der That bei dem

Umsatze als Zwischenstufe auftreten, lässt sich in einzelnen Fällen, z. B. beim Kupferchloride, an der Farbe des Niederschlages wahrnehmen. Hier bildet sich unter Austritt von Salzsäure zunächst ein dem Dichloride entsprechendes Oxychlorid, das durch Verlust von Chlor dann weiter in Oxydulhydrat und Oxydul übergeht. Sehr bemerkenswert ist, dass neben den basischen Salzen und Hydraten in der Regel auch das Hydrat das Magnesiums in erheblicher Menge auftritt, das bei der Einwirkung des Magnesiums auf die Chloride der Edelmetalle und auch auf die von Blei und Thallium nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge gebildet wird.

Diese Erscheinungen zeigen, dass die Wirkung des Magnesiums auf die in Lösung befindlichen Chloride durchaus nicht immer in einer einfachen Reduktion des weniger positiven Elementes besteht. Es ist aber schwierig, das Wesen des wohl ziemlich verwickelten Vorganges völlig klar zu erkennen. Die Bildung der basischen Salze und Hydrate aus den gelösten Chloriden erklärt sich wohl am einfachsten durch die Annahme, dass die Salze, welche beim Eindampfen Salzsäure verlieren, auch schon in Lösung z. Th. zu Hydrat und Salzsäure dissociirt sind. So enthält z. B. die Lösung der Thonerde in Salzsäure schwerlich Aluminiumchlorid: $AlCl_3$, sondern salzsaure Thonerde: $AlO_3H_3 . 3\,HCl$, oder vielleicht richtiger geschrieben: $Al_2O_6H_6 . 6\,HCl$, oder auch, wenn man mit Julius Thomsen[1]) die Salzsäure als $HO\text{-}ClH_2$ betrachtet, $Al(O\text{-}ClH_2)_3$. So lange die aus diesem Salze durch Dissociation abgespaltene Salzsäure in der Lösung verbleibt, verhindert sie die Abscheidung des Hydrates; wird sie aber durch das Magnesium unter Wasserstoffentwickelung zersetzt, so muss das Hydrat ausfallen.

[1]) Pogg. Ann. Jubelband 1874. pag. 135.

Entsprechend werden auch die anderen Hydrat liefernden Chloride als salzsaure Hydrate in Lösung anzunehmen sein, was sich beim Kupfer, Nickel, Kobalt und Chrom ja schon aus der Farbe der Lösung ergiebt, die bekanntlich die des wasserhaltigen und nicht die des wasserfreien Salzes ist.

Zu dieser Auffassung würde es stimmen, dass die ohne Wasser krystallisierenden Chloride des Thalliums und des Bleies kein Hydrat zu geben scheinen, was freilich bei der Löslichkeit ihrer Hydrate nicht sicher behauptet werden kann.

Schwieriger scheint sich die Bildung des Magnesiumhydrates zu erklären. Es ist wohl nicht wahrscheinlich, dass sie dadurch zustande komme, dass das Magnesium dem anderen Metalle Hydroxyl entzieht, wogegen schon die Wahrnehmung zu sprechen scheint, dass die Menge des Magnesiumhydrates innerhalb ziemlich weit gehender Grenzen wechselt. Wahrscheinlich ist es wohl, dass dieses Hydrat einer durch galvanischen Kontakt bewirkten Zersetzung des Wassers seine Entstehung verdankt, welche bekanntlich durch reines Magnesium nicht, wohl aber durch legiertes bewirkt wird.

Was schliesslich die praktische Verwertung dieser Resultate bei analytischen Arbeiten angeht, so ist dieselbe keine ausgedehnte; ein Vorteil gegen andere bisher gebräuchliche Reduktionsmittel tritt nur in ganz vereinzelten Fällen hervor. Denn einmal wirkt, wie gezeigt, das Magnesium fast auf sämtliche Chloride ein, sodass eine Trennung verschiedener Basen schon deswegen oftmals unmöglich erscheint, ferner aber ist auch häufig die Fällung keine vollständige. Auch geht hierbei Magnesium in Lösung, dessen Trennung von den Alkalien bekanntlich mit Schwierigkeiten verknüpft ist, sodass die Methode, im

Falle letztere noch bestimmt werden sollen, zu umständlich wird.

In einzelnen Fällen dagegen bietet das Magnesium namentlich dem Zink gegenüber unbestreitbare Vorteile. So zur Abscheidung des Zinns und Antimons aus der salzsauren Lösung ihrer Sulfosalze; die Reduktion erfolgt hier weit schneller als mittelst Zink, das überschüssig zugesetzte Magnesium löst sich schon in sehr verdünnter Säure rasch und vollständig auf, sodass der Metallschwamm lose und rein erhalten wird, und endlich ist eine Verunreinigung oder Verwechslung desselben mit Blei, wie solche bei Verwendung von nicht destilliertem Zink nicht selten vorkommt, hier nicht zu befürchten.

Die grosse Reinheit des elektrolytisch gewonnenen Magnesiums, zusammen mit der viel schnelleren Wirkung desselben gegenüber dem reinen Zink, empfehlen es ferner zur Reduktion der Eisenoxydlösungen zu Eisenoxydulsalzen behufs titrimetischer Bestimmung des Eisens, sowie zur Verwendung an Stelle des Zinks im Marsh'schen Apparat.

Für präparative Arbeiten ist die Einwirkung des Magnesiums auf Chloride kaum mit Vorteil zu verwenden, da die leichter reducierbaren Metalle aus ihren Chloriden oder andern Salzen einfacher und billiger auf anderem Wege erhalten werden können, die schwer reducierbaren Chloride der Nichtmetalle aber gewöhnlich aus den betreffenden Elementen dargestellt werden. Nur für die Darstellung von Bor bietet die Magnesiummethode den Vorteil, dass der Stickstoff der Luft ausgeschlossen werden kann, während freilich anderseits dies Element auch so nicht rein, sondern mit Magnesium gemischt oder verbunden erhalten wird.